Методи та об'єкти хімічного аналізу, 2009, т. 4, № 2, С. 145–152.

Автоматизация качественного анализа объектов сложного состава по атомно-эмиссионным спектрам

В. И. Вершинин, И. В.Серебренников

Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского,
пр. Мира, 55а, 644077 Омск, Россия; e-mail: vyvershinin@yandex.ru

Поступила: 19 марта 2009 / Принята к опубликованию: 18 ноября 2009

Рассмотрены проблемы, возникающие при создании систем компьютерной идентификации (СКИ) элементов на основании атомно-эмиссионных спектров. Для автоматизированного опознания элементов с заданной надежностью пригодны вероятностные алгоритмы, основанные на подсчете числа спектральных совпадений. Описана новая СКИ, реализованная в виде отдельного модуля программного пакета АТОМ-3 для серийно выпускаемого многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС-10. Эффективность СКИ подтверждена при опознании 15 элементов (в основном переходных металлов) на уровне 0,001–1% в различных модельных смесях и стандартных образцах.

Vershinin V.I., Serebrennikov I.V. Automatization of qualitative atomic emission spectral analysis for objects of complicated composition *– Problems of library search systems for atomic emission spectral analysis are examined. Probabilistic algorithms based on spectral coincidences calculation are suitable for automated identification of elements with certain reliability objective. New search system is described, it is realized as the separate ATOM-3 software module for mainstream device MAES-10 (mulltichannel emission spectral analyzer). Effectiveness of this search system is confirmed by 15 elements (transition metals, 0.001–1%) identification in different model mixtures and standard reference materials.*

Ключевые слова: *качественный атомно-эмиссионный анализ, автоматизация анализа, алгоритмы идентификации, совпадения спектральных линий, надежность идентификации*
Keywords: *qualitative atomic emission analysis, automatization of analysis, identification algorithms, spectral coincidences, identification reliability*

Химики-аналитики стали создавать системы компьютерной идентификации (СКИ) в конце 1960-х годов. После регистрации каким-либо аналитическим прибором совокупности сигналов очередной пробы (спектр, хроматограмма и т.п.) СКИ автоматически сопоставляет их с базой данных (БД), а затем выдает пользователю перечень опознанных компонентов пробы, составленный на основе заранее заданных критериев идентификации. Перечень может быть дополнен результатами расчета содержаний всех или некоторых компонентов. В настоящее время СКИ широко применяются в контрольно-аналитических лабораториях, они являются частью стандартного программного обеспечения современных хроматографов, масс-спектрометров и некоторых других приборов [1]. Неоднократно предпринимались попытки создания СКИ для атомно-эмиссионного анализа [2, 3], но в этой области до сих пор не удавалось получить практически значимых результатов. Это стало возможным лишь после появления многоканальных анализаторов спектров, функционирующих на основе фотодиодных линеек или их аналогов [4]. Примером является анализатор МАЭС-10, снабженный пакетом стандартных программ АТОМ-3 [5]. С помощью таких приборов во многих спектральных лабораториях России и стран СНГ автоматизировано выполнение рутинных количественных анализов [6]. Сложнее наладить качественный анализ[1], чтобы автоматически опознавать компоненты пробы (элементы) с заданной надежностью. Это особенно актуально для проб с совершенно неизвестным элементным составом.

Оговоримся, что разработчики "спектральных" СКИ не стремятся к неактуальной для практики и слишком глобальной цели – опознавать по единичному спектру любой пробы <u>все</u> элементы, присутствующие в ней на заданном концентрационном

[1] Нередко спектроскописты применяют термин "качественный анализ" некорректно, как синоним термина "полуколичественный анализ". В настоящей работе термин "качественный анализ" используется в его классической трактовке [7]. Идентификация элементов – лишь одна из задач качественного анализа [1].

© В.И. Вершинин, И.В.Серебренников

уровне. Единичный режим возбуждения (даже в случае индуктивно связанной плазмы) не может привести к одновременному проявлению в спектре линий всех элементов пробы, так как оптимальные условия возбуждения элементов существенно различаются. Это затрудняет создание СКИ, но, с другой стороны, позволяет использовать характеристики режима возбуждения как дополнительный критерий при идентификации элементов. На данном этапе исследований ставится более реальная цель – поочередная проверка присутствия элементов некоторой группы. Группировать можно элементы, представляющие интерес для одного и того же пользователя, характерные для проб одного типа и, что наиболее важно, совместимые по условиям возбуждения. Так, для агрохимиков обычно представляют интерес 10–15 биологически активных переходных металлов (Cu, V, Zn, Mo и др.), присутствующих в почвах в качестве микроэлементов и одновременно возбуждаемых дуговым разрядом.

Независимо от того, какие элементы будут включены в группу опознаваемых, и какую спектральную аппаратуру будет применять пользователь, для создания СКИ надо последовательно решить ряд сложных задач:

1) подбор способа одновременного возбуждения всех элементов данной группы и формирование локальной БД с учетом режима возбуждения;

2) разработка способа регистрации спектров, обеспечивающего заданную точность при измерении положения и интенсивности всех линий;

3) автоматическая проверка совпадения линий пробы с линиями эталонных спектров из БД. Проверка должна приводить к отнесению каждой линии пробы к эталонному спектру какого-либо элемента. Однако из-за случайных совпадений эталонных спектров по положению линий (межэталонных наложений) отнесение линий пробы обычно оказывается неоднозначным;

4) устранение влияния случайных совпадений и формирование перечня элементов, достоверно идентифицированных в данной пробе.

Первая задача решается самим пользователем. Приборы типа МАЭС позволяют эффективно решить вторую и третью задачи [8]. Однако в зарегистрированном спектре сложной пробы можно найти совпадения с линиями практически всех известных элементов! Программный пакет АТОМ-3 не отличает реально присутствующие элементы от отсутствующих, “опознаваемых” вследствие межэталонных наложений [9]. Опасность ложных идентификаций возрастает по мере повышения погрешности измерения длин волн ($\Delta\lambda$) и усложнения состава пробы. Другие программы обработки спектров (например, [10]) тоже не дают окончательного ответа на вопрос о качественном составе пробы. Вопрос о принадлежности неоднозначно отнесенных линий остается в компетенции пользователя, что препятствует автоматизации анализа.

Решение этой (четвертой) задачи путем устранения влияния случайных совпадений – цель настоящего исследования. Для достижения цели мы применили разработанные В.И. Вершининым и В.А. Топчием вероятностные алгоритмы [11, 12], основанные на подсчете числа спектральных совпадений.

Теоретическое обоснование алгоритмов идентификации. Последовательное сравнение единичной линии спектра пробы с l_i линиями *i*-го эталонного спектра можно рассматривать как совокупность независимых испытаний. Алгоритм [11] включает: оценку вероятности единичного совпадения линий пробы и эталона (P_0); оценку критического числа спектральных совпадений ($N_{кр}$) для заданного уровня значимости нуль-гипотезы ($\alpha_{кр}$); сопоставление реально наблюдаемого числа совпадений (n) с его критическим значением. Эти операции повторяются при проверке каждого из Q элементов выбранной группы. Затем компьютер формирует перечень элементов, для которых число обнаруженных совпадений превысило критический уровень ($n > N_{кр}$). Естественно, величина $N_{кр}$ будет различной для разных элементов и зависящей от условий регистрации.

Если вероятность случайного совпадения линий пробы и *i*-го эталона при единичном испытании считать (в первом приближении) постоянной, ее можно оценить по формуле:

$$P_0 = 2 \cdot \Delta\lambda \cdot l_i \cdot \left|\lambda_2 - \lambda_1\right|^{-1}, \qquad (1)$$

где $\Delta\lambda$ – максимальная погрешность измерения длин волн, l_i – число линий в *i*-ом эталонном спектре, а λ_1, λ_2 – границы спектрального диапазона, в котором производится поиск совпадений. Пусть в этих границах спектр пробы имеет в общей сложности N линий. Тогда вероятность случайного совпадения n из них с линиями *i*-го эталонного спектра можно рассчитать по схеме Бернулли:

$$P_{N,n} = \frac{N! \cdot P_0^n \cdot (1 - P_0)^{N-n}}{n! \cdot (N - n)!}. \qquad (2)$$

Вероятность того, что число спектральных совпадений по данному эталону случайно превысит критический целочисленный уровень N_{KP}, равна:

$$\alpha = P\left(n > N_{KP}\right) = 1 - \sum_{0}^{N_{KP}} P_{N,n}. \qquad (3)$$

На практике надо решать обратную задачу – рассчитать критическое число случайных совпадений (N_{KP}) для некоторой максимально допустимой вероятности нуль-гипотезы ($\alpha_{кр}$), например, для $\alpha_{кр}$ = 0,05. Для решения этой задачи предложено несколько способов, приводящих к практически одинаковым результатам. Проще всего использовать приближенную формулу:

$$N_{KP} \approx N \cdot P_0 + t_{кр}\sqrt{N \cdot P_0 \cdot (1-P_0)}, \qquad (4)$$

где $t_{кр}$ однозначно определяется величиной $\alpha_{кр}$ с помощью таблиц Стьюдента. Значение N_{KP} будет тем выше, чем ниже выбранный уровень значимости нуль-гипотезы ($\alpha_{кр}$), чем уже интервал (λ_1, λ_2) и чем выше значения N, l_i и $\Delta\lambda$. Некоторое влияние на N_{KP} оказывает и характер распределения линий в сопоставляемых спектрах, однако вышеописанный алгоритм этот фактор не учитывает.

Если при расшифровке спектра пробы число зарегистрированных совпадений с *i*-ым эталонным спектром превысит критический уровень ($n > N_{KP}$), должно быть принято решение о неслучайном характере этих совпадений, то есть о присутствии соответствующего элемента в пробе. При малом же числе наблюдаемых спектральных совпадений ($n \le N_{KP}$) вероятность того, что эти совпадения имеют случайный характер, превышает $\alpha_{кр}$. В этом случае X нельзя считать опознанным с требуемой надежностью, этот элемент отбраковывается. Однако отбраковка не доказывает *отсутствия* X на заданном концентрационном уровне (как и в других методах качественного анализа).

Пример. В диапазоне длин волн от 300 до 500 нм сопоставляют линейчатые спектры пробы (50 линий) и эталонный спектр элемента X (20 линий). Погрешность измерения длин волн не превышает 0,1 нм. Требуется рассчитать критическое число совпадений для достоверного опознания элемента. Уровень значимости нуль-гипотезы равен 0,05.

Решение: Вероятность единичного случайного совпадения спектральных линий пробы и эталона (P_0) равна: 2·0,1·20/200 = 0,02. Табличное значение $t_{кр}$ для α = 0,05 равно 1,65. По формуле (4) получаем:

$$N_{KP} = 50 \cdot 0,02 + 1,65 \cdot \sqrt{50 \cdot 0,02 \cdot 0,99} \approx 3 .$$

С учетом найденного значения N_{KP} совпадение спектров пробы и эталона по 4, 5 или большему числу линий должно рассматриваться как решающее подтверждение присутствия X в пробе. Совпадение же по 1, 2 и даже по 3 линиям может иметь случайный характер, этого числа совпадающих линий недостаточно для опознания X с требуемой надежностью.

Отметим, что при последовательной проверке присутствия не одного, а большего числа элементов (Q) критическое число совпадений для каждого из этих элементов следует рассчитывать для более низкого уровня значимости нуль-гипотезы, чем при проверке присутствия единственного элемента [12]. Этот уровень (α_Q) рассчитывают по формуле:

$$\alpha_Q = 1 - \sqrt[Q]{1-\alpha} \qquad (5).$$

Данный алгоритм успешно применялся в люминесцентном анализе смесей полиаренов [13], но это не гарантирует его эффективность в атомно-эмиссионном анализе или в масс-спектрометрии, хотя во всех случаях расшифровываемые спектры являются линейчатыми. В каждом частном случае надо проверять выполнение некоторых обязательных условий:

1. Вероятность случайных совпадений линий пробы и эталона должна быть приблизительно одинаковой по всему спектральному диапазону (λ_1, λ_2). Для этого абсолютная погрешность $\Delta\lambda$ должна быть приблизительно постоянной и одинаковой для всех линий расшифровываемого спектра, а последние должны размещаться в диапазоне (λ_1, λ_2) приблизительно равномерно.

2. Вероятность случайных совпадений линий пробы и эталона должна быть низкой ($P_o << 1$), а для этого сопоставляемые спектры должны иметь невысокую заселенность. Это означает одновременное выполнение двух неравенств:

$$l_i \cdot \Delta\lambda << |\lambda_2 - \lambda_1|; \; N \cdot \Delta\lambda << |\lambda_2 - \lambda_1| \qquad (6)$$

Спектры, содержащие очень большое число линий в узком интервале длин волн, а также спектры, полученные на приборах с высоким уровнем $\Delta\lambda$, обрабатывать по алгоритму [11] нельзя.

3. Аппроксимация функции (2) функцией Гаусса, используемая при выводе формулы (4), некорректна при малых *n*, что может приводить к ошибочным результатам качественного анализа. Для предотвращения этого надо либо применять более сложные (непараметрические) алгоритмы расчета $n_{кр}$, либо проверять присутствие X по большому числу эталонных линий (l_i > 5). При любом единичном режиме возбуждения атомно-эмиссионных спектров это условие выполняется далеко не для всех X [14].

4. С другой стороны, если использовать множество малоинтенсивных линий X, они не будут проявляться в спектре пробы при низком содержании X, что приведет к невыполнению условия $n > N_{KP}$. Компьютерная идентификация микропримесей окажется невозможной. Поэтому лучше проверять наличие не всех линий из эталонного спектра X, а ограни-

читься проверкой наличия заранее выбранных аналитических линий этого элемента. Предварительные эксперименты показали, что по атомно-эмиссионным спектрам компоненты модельных смесей опознаются достаточно надежно даже при l_i = 10 (табл. 1), тогда как увеличение l_i до 50–100 ухудшает результаты анализа. Тщательный предварительный отбор 10–20 аналитических линий каждого Х – важнейшее условие эффективной работы "спектральных" СКИ. Хотя основные требования к этим линиям очевидны (высокая интенсивность и характеристичность), критерии их отбора требуют более детального обсуждения.

Таблица 1. Число спектральных совпадений с аналитическими линиями разных элементов при расшифровке дугового спектра 4-компонентной пробы

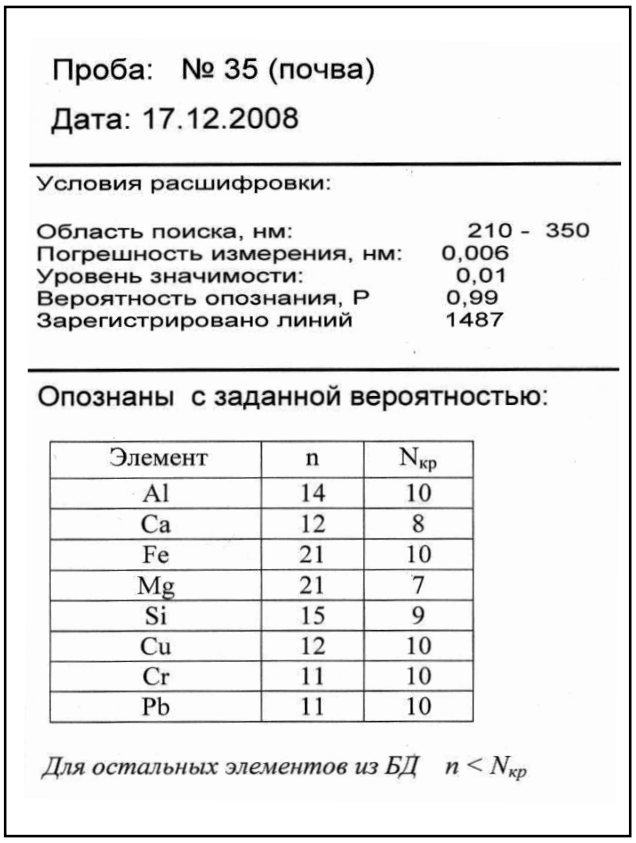
Проверяемый элемент	*n*	N_{KP}	Результат проверки
Al	7	6	+
Ca	8	6	+
Cr	8	6	+
Fe	10	7	+
Cd	2	6	–
Cu	4	6	–
Mn	5	6	–
Ni	4	6	–
Pb	3	5	–
Zn	4	6	–

Примечание: спектр пробы зарегистрирован в диапазоне 220–350 нм. Проба содержит: Al (10^{-3}%), Ca (10^{-3}%), Cr (10^{-3}%) и Fe (10^{-1}%). Символы заведомо присутствующих элементов выделены жирным шрифтом. При расшифровке l_i = 9–11; α = 0,01, Q = 10, $\Delta\lambda$ = 0,01 нм.

Сопоставление перечисленных условий с реалиями атомно-эмиссионного анализа подтверждает применимость алгоритма [11] для расшифровки спектров, получаемых при дуговом возбуждении при использовании дифракционных монохроматоров и многоканальных анализаторов типа МАЭС. В этом случае величина P_o приблизительно постоянна и достаточно мала, точность измерений обеспечивает выполнение условия (6), а в эталонных спектрах большинства элементов можно найти достаточное число (10–20) интенсивных и характеристических линий. Это позволяет вести качественный анализ проб сложного состава только по положению линий, не прибегая к проверке присутствия каждого Х по дополнительным идентификационным признакам. Разумеется, проверка по относительной интенсивности повысила бы надежность опознания, но при дуговом возбуждении этот признак недостаточно устойчив к вариациям состава пробы и режима возбуждения [14].

Программная реализация алгоритма. Описанный выше алгоритм стал основой созданного нами нового модуля для программного пакета АТОМ-3 к серийно выпускаемым анализаторам МАЭС-10. Другие модули того же пакета обеспечивают работу прибора, точное измерение положения и интенсивности линий, отнесение всех линий и расчет результатов количественного анализа. Пакет АТОМ-3 работает в среде Microsoft Windows на любом современном компьютере. Относительная независимость модулей позволяет модифицировать пакет без изменения ранее разработанных методик количественного анализа и без переучивания персонала. В состав нового модуля "Обнаружение элементов" входят локальные базы данных (ЛБД) по эталонным спектрам опознаваемых элементов и программы отбраковки случайных совпадений. Пока что в ЛБД включены длины волн аналитических линий лишь 15 элементов: Al, As, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Si, Sn, V, Zn. По каждому элементу ЛБД содержит от 10 до 25 предварительно выбранных линий, относящихся к наиболее информативному диапазону 230–350 нм. ЛБД может быть расширена или модифицирована самим пользователем с учетом состава интересующих его проб, а также с учетом применяемого им режима возбуждения и спектральной аппаратуры.

Входными данными, которые загружаются пользователем с помощью набора диалоговых окон, являются: спектр пробы (в виде ранее сохраненного файла); перечень опознаваемых элементов и наборы аналитических линий каждого элемента (достаточно указать название ЛБД); параметры поиска, в частности значения $\Delta\lambda$, λ_1 и λ_2, $\alpha_{кр}$. Результаты поиска демонстрируются в диалоговом окне (рис. 1), они могут быть сохранены в виде файла или выданы на печать. В отчете указываются: название пробы и номер спектра; дата и режим расшифровки; перечень достоверно идентифицированных элементов, причем для каждого из них указываются значения *n* и $N_{кр}$. По запросу пользователя выдается информация о длинах волн (в нанометрах) и интенсивности аналитических линий опознанных элементов, а для каждой из этих линий – данные о возможных межэталонных наложениях. Качественный анализ единичной пробы (включая и регистрацию, и расшифровку спектра) занимает менее 10 минут, а расшифровка ранее полученного спектра, содержащего около тысячи линий, – менее 1 минуты.



Проба: № 35 (почва)

Дата: 17.12.2008

Условия расшифровки:

Область поиска, нм:	210 - 350
Погрешность измерения, нм:	0,006
Уровень значимости:	0,01
Вероятность опознания, P	0,99
Зарегистрировано линий	1487

Опознаны с заданной вероятностью:

Элемент	n	$N_{кр}$
Al	14	10
Ca	12	8
Fe	21	10
Mg	21	7
Si	15	9
Cu	12	10
Cr	11	10
Pb	11	10

Для остальных элементов из БД $n < N_{кр}$

Рис. 1. Отчет по анализу пробы.

При неудовлетворенности пользователя результатами расшифровки, он может вернуться к сохраненным исходным данным, изменить режим расшифровки и повторить ее. Если пользователь удовлетворен результатами анализа, он может перейти к расшифровке следующего спектра, при этом режим расшифровки сохраняется по умолчанию.

Материалы и методика исследований

Модельные смеси готовили на основе угольного порошка марки СХЧ и реактивов квалификации х.ч. или ч.д.а. (соединений соответствующего элемента) или на основе государственных стандартных образцов состава (ГСО). Обычно массы компонентов подбирали с таким расчетом, чтобы получить смесь, содержащую 1% X. Далее методом последовательного разбавления готовили смеси с содержанием X, равным 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} и 10^{-4}%. Подобным же образом готовили модельные смеси более сложного состава, одновременно содержащие до 10 опознаваемых элементов, причем избыток элемента с наибольшим содержанием по отношению к элементу с наименьшим содержанием в некоторых смесях доходил до 10^4.

Спектры всех смесей получали помощью спектрографа СТЭ-1 с обратной линейной дисперсией 0,4–0,6 нм/мм. В качестве регистрирующего устройства использовали анализатор МАЭС–10, содержащий 23000 фотодиодов и позволяющий автоматически и одновременно измерять положение и интенсивность нескольких тысяч линий в диапазоне 210–350 нм. Погрешность измерений длин волн при правильном профилировании прибора не превышала 0,012 нм, независимо от положения и интенсивности линии. В качестве источника возбуждения использовали дугу постоянного тока (штатив УШТ-4, генератор УГЭ–4), синхронизированную с МАЭС-10. Применяли полые графитовые электроды марки С-3. В кратер электрода вводили модельные смеси, содержащие опознаваемые элементы. Режим работы источника: сила тока – 8,5 А; расстояние между электродами 2 мм. Полная экспозиция занимала 40 секунд; за это время производилось 160 последовательных замеров. Спектры модельных смесей обычно содержали от 200 до 1000 линий. Зарегистрированные спектры автоматически сохранялись в памяти компьютера и впоследствии расшифровывались с помощью нового модуля. При содержании X, равном или большем 10^{-4} %, в спектрах модельных смесей обычно наблюдали не менее 10 линий, которые с точностью до 0,01 нм соответствовали эталонному спектру X. Использованный нами “универсальный” режим возбуждения не был оптимальным для возбуждения свинца, кадмия и хрома. Однако при $C_x \geq 10^{-3}$% наблюдаемые спектры этих элементов содержали не менее 20 линий. Ранговые интенсивности проявившихся линий всех X приблизительно совпадали с литературными данными.

Пилотную версию нового модуля тестировали путем расшифровки реальных спектров модельных смесей известного состава. Всего было использовано свыше 100 смесей, заведомо содержащих один или несколько опознаваемых элементов. Во всех случаях при расшифровке использовали одну и ту же локальную базу данных, причем задавали $\Delta\lambda$ = 0,012 нм; $\alpha_{кр}$ = 0,05. При повторной регистрации спектра перечни опознанных элементов совпадали.

Результаты и их обсуждение

Типичным примером могут быть результаты автоматической расшифровки двух “однокомпонентных” модельных смесей, содержащих только один опознаваемый элемент (табл. 2).

Действительно присутствующие в пробе и включенные в локальную БД элементы опознавались данной СКИ с вероятностью P = 0,95, если их содержа-

Таблица 2. Результаты качественного анализа "однокомпонентных" смесей при разном содержании X

Элемент	Реактив	Содержание (% масс)	Обнаружено
Никель	$Ni_2(CO_3)_3$	0,001	Ni
		0,01	Ni, Fe
		0,1	Ni, Fe
		1	Ni, Fe
Хром	K_2CrO_4	0,001	–
		0,01	Cr
		0,1	Cr, Mn
		1	Cr, Fe, Mg

ние в пробе было не меньше, чем 10^{-3}%. При C_x < 0,001% отдельные элементы не опознавались. Как видно из табл. 2, иногда опознавались и "лишние" элементы. Это можно объяснить либо недостаточно строгим режимом отбраковки случайных совпадений, либо реальным присутствием посторонних элементов (Y) в исследуемой пробе, прежде всего за счет примесей в реактивах. Первая причина представляется менее вероятной, так как "лишние" элементы опознавались даже при существенном снижении $\alpha_{кр}$. С другой стороны, для соответствующих реактивов именно эти элементы являлись характерными примесями. Так, примесь железа, которое постоянно опознавалось при расшифровке состава никельсодержащих реактивов квалификации ч.д.а. и даже х.ч., весьма характерна для этих реактивов и может быть обнаружена независимыми методами. В пользу гипотезы об опознании примесей говорит и то, что "лишние" элементы обычно перестают опознаваться при сильном разбавлении соответствующей смеси угольным порошком. В некоторых случаях опознание "лишних" элементов могло быть связано с загрязнением пробы примесями, содержащимися в угольном порошке или переходящими в смесь из посуды (при растирании реактива с угольным порошком). Ca и Mg иногда опознавались и в холостом опыте, то есть при расшифровке спектра чистого угольного порошка.

В основном правильные результаты компьютерного качественного анализа мы получали и при расшифровке состава многокомпонентных модельных смесей (табл. 3).

Завершающей стадией проверки эффективности новой СКИ была расшифровка состава стандартных образцов состава серии СГХМ (производство Института геохимии им. А.П. Виноградова, г. Иркутск). Это гомогенизированные смеси, отражающие типичный состав почв разного типа. А именно: ГСО 3483-86 (СГХМ-1) – карбонатносиликатные рыхлые отложения; ГСО 3484-86 (СГХМ-2) – алюмосиликатные рыхлые отложения, ГСО 3485-86 (СГХМ-3) – карбонатносиликатные рыхлые отложения. В сертификате каждого ГСО указано содержание 30–33 элементов в пересчете на оксиды или свободные элементы, от 0,00020% (Au) до 51,95% (SiO_2). Смеси ГСО с угольным порошком готовили в соотношениях (по массе) 1:1, 1:20, 1:200. Спектры смесей регистрировали и расшифровывали по вышеописанной методике. Типичным примером могут быть результаты, полученные для двух ГСО при разведении 1:10 (табл. 4). Как видно из приведенных данных, новая СКИ всегда правильно опознает элементы, входящие в БД, если их содержание (в конечном разбавлении) превышает 0,01%. Элементы, содержание которых в конечном разбавлении ниже 0,001% (следы) – как правило, отбраковываются, поскольку число их линий в спектре пробы, независимо от природы элемента, оказывается недостаточным для достоверного опознания. Элементы, содержание которых находится на уровне 0,01–0,001%, опознаются не всегда,

Таблица 3. Результаты качественного анализа четырехкомпонентных смесей

Введены	Реактивы	Содержание (% масс)	Опознаны
Fe, Ca, Cr, Al	$K_3[Fe(CN)_6]$	0,1	Fe, Ca, Cr, Al
	CaO	0,001	
	K_2CrO_4	0,001	
	Al_2O_3	0,001	
Fe, Cr, Ni, Cu	CuO	0,01	Fe, Cr, Ni, Cu, Ca
	$K_3[Fe(CN)_6]$	1	
	$Ni_2(CO_3)_3$	0,01	
	K_2CrO_4	0,01	
Fe, Cr, Cu, Mn,	CuO	0,1	Fe, Cr, Cu, Mn, Mg, Ca
	$K_3[Fe(CN)_6]$	1	
	K_2CrO_4	0,1	
	$KMnO_4$	0,1	

Таблица 4. Результаты расшифровки состава стандартных образцов

СО	Элемент	Конечное содержание (%)	Обнаружено в пробе	Обнаружено в холостом опыте
СГХМ-2		Макрокомпоненты (более 0,01%)		
	Si	12,1	+	–
	Fe	2,21	+	+
	Al	2,22	+	–
	Mg	0,46	+	–
	Ca	0,40	+	–
	Mn	0,0275	+	–
		Микрокомпоненты		
	Cd	0,0095	+	–
	V	0,007	+	–
	Cr	0,006	–	–
	Zn	0,0045	–	–
	Ni	0,0029	+	–
	Cu	0,0026	+	+
	As	0,002	–	–
		Следы (менее 10^{-3} %)		
	Pb	0,0008	–	–
	Sn	0,0002	–	–
СГХМ-3		Макрокомпоненты (более 0,01%)		
	Ca	6,35	+	–
	Si	5,85	+	–
	Fe	3,70	+	+
	Mg	3,51	+	–
	Al	0,67	+	–
	Mn	0,19	+	–
	Cu	0,013	+	+
		Микрокомпоненты		
	Cd	0,01	–	–
	V	0,007	+	–
	Zn	0,0045	–	–
	Sn	0,0035	+	–
		Следы (менее 10^{-3} %)		
	Ni	0,0009	+	–
	Pb	0,0002	–	–
	As	0,0002	–	–
	Cr	0,0001	–	–

и возможность опознания на этом концентрационном уровне зависит от природы элемента.

Таким образом, экспериментальная проверка полностью подтвердила эффективность новой системы компьютерной идентификации элементов, основанной на подсчете числа спектральных совпадений. Данная система не имеет прямых аналогов и пригодна для решения задач различного типа. Аналитические возможности новой СКИ при ее применении в контрольно-аналитических лабораториях разного профиля, а также в научных исследованиях и в учебном процессе, требуют детального обсуждения в отдельной статье. Немаловажным представляется вопрос о возможности дальнейшего совершенствования спектральных СКИ, например, сочетания опознания элементов и приблизительной оценки содержания каждого элемента. Вероятно, интерес к подобным исследованиям будет возрастать по мере оснащения контрольно-аналитических и научно-исследовательских лабораторий многоканальными анализаторами. Отметим, что такие анализаторы уже применяются в украинских лабораториях [15].

Настоящее исследование выполнено по заказу ООО "ВМК-Оптоэлектроника" при финансовой поддержке Министерства науки и образования России. В разработке программного обеспечения принимал участие инж. О.А. Неклюдов, а в выполнении серийных анализов – студенты ОмГУ. Авторы благодарят д.т.н. И.Е. Васильеву, к.т.н. В.Г. Гаранина, к.ф.-м.н. Н.Н. Струнину и к.х.н. И.В. Власову за активное обсуждение полученных результатов

Литература

1. *Вершинин В.И., Дерендяев Б.Г., Лебедев К.С.* Компьютерная идентификация органических соединений. – Москва: ИКЦ "Академкнига", 2002. – 197 с.
2. *Horlick G.* Detection of spectral information utilizing cross-correlation techniques // Anal. Chem. – 1973. – 45, № 2. – P. 319–326.
3. *Codding E. G., Horlick G.* Application of "and" and exclusive "or" logic operations to the identification of elemental emission spectra // Appl. Spectrosc. – 1973. – 27. – P. 366–370.
4. *Золотов Ю.А.* Многоканальные анализаторы эмиссионных спектров на фоне юбилея атомно-эмиссионного анализа // Материалы IX международного симпозиума "Применение анализаторов МАЭС в промышленности". – Новосибирск, 2008. – С. 3.
5. *Шелпакова И.Р., Гаранин В.Г., Чанышева Т.А. Аналитические возможности многоканального анализатора эмиссионных спектров (МАЭС) в спектральном анализе* // Аналитика и контроль. – 1998. – 1, № 3. – С. 33–40.
6. *Васильева И.Е.* Система компьютерной интерпретации дуговых атомно-эмиссионных спектров в анализе твердых природных и техногенных образцов: Автореф. дис. ... док. техн. наук: 02.00.02 / Гиредмет. – М., 2006. – 46 с.
7. *Основы* аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения / Под ред. Золотова Ю.А. – М.: Высшая школа, 2000. – 351 с.
8. *Лабусов В.А., Кайдалов С.А., Щербакова О.И., Кошеров В.В.* Метрологическое обеспечение комплексов приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – 73. – С. 40–46.
9. *Гаранин В.Г., Неклюдов О.А., Петроченко Д.В.* Программное обеспечение для автоматизации атомно-эмиссионного спектрального анализа – пакет "Атом" // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2007. – 73. – С. 18–25.
10. http://www.spectraheap.ru; www.spectro-systems.ru / База данных Spectra Heap. Руководство пользователя.
11. *Вершинин В.И., Топчий В.А., Наумов С.Е.* Количество спектральных совпадений как критерий идентификации компонентов по линейчатому спектру пробы // Журн. аналит. химии. – 1987. – 42, № 5. – С. 837–845.
12. *Вершинин В.И., Топчий В.А.* Число спектральных совпадений как критерий идентификации компонентов по линейчатому спектру пробы. Уточненный расчет критериальных значений // Журн. аналит. химии. – 1989. – 44, № 6. – С. 1085–1093.
13. *Вершинин В.И., Кайзер Л.В., Негодова В.В., Кожарская Е.А.* Учет интенсивности спектральных линий при компьютерной идентификации ароматических соединений в их смесях // Журн. прикл. спектроскопии. – 1990. – 53, № 1. – С. 110–115.
14. *Серебренников И.В., Вершинин В.И.* Автоматизация качественного атомно-эмиссионного анализа. Алгоритм работы новой системы компьютерной идентификации // Вестник Омского госуниверситета. – 2008. – Вып. 1. – С. 39–43.
15. *Андрющенко А.Ю., Бланк А.Б., Глушкова Л.В. Шевцов Н.И., Штительман З.В., Егоров А.Д., Егоров В.А., Здор Е.В.* О преимуществах фотоэлектрической регистрации атомно-эмиссионных спектров для анализа функциональных материалов и объектов окружающей среды // Методы и объекты химического анализа. – 2008. – 3, № 2. – С. 157–162.